



(19)

(11) Publication number:

09241476 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 08047506

(51) Intl. Cl.: C08L 59/00 B29C 49/00

(22) Application date: 05.03.96

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 16.09.97(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: POLYPLASTICS CO

(72) Inventor: KAWAGUCHI KUNIAKI
YAMAMOTO KAORU

(74) Representative:

(54) POLYACETAL RESIN
COMPOSITION AND MOLDED
PRODUCT THEREFROM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyacetal resin composition excellent in blow moldability, having good appearance, high in impact resistance, and useful for e.g. automotive fuel tanks, comprising two kinds of polyacetal with specific shear viscosity ratio.

SOLUTION: This resin composition comprises (A) 80–99.5wt.% of a branched or crosslinked polyacetal and (B) 20–0.5wt.% of a linear high-molecular weight polyacetal with the shear viscosity ratio for the components A and B satisfying the relationship: $1.0 \leq \eta_L / \eta_B \leq 3.0$ (η_L is the shear viscosity of the component B; η_B is the shear viscosity of the component A; determined at 190° C under a shear rate of $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ with a capillary L/D of 10). It is preferable that η_L and η_B are 500–1,300 Pa.s and 350–700 Pa.s, respectively, and the component A is obtained pref. by copolymerization between trioxane as the main monomer, a cyclic ether or cyclic formal as comonomer and a compound bearing two or more cyclic ether or cyclic formal groups in the presence of a cationic active catalyst.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

196PP018

特開平 9 - 2 4 1 4 7 6

(43) 公開日 平成 9 年 (1 9 9 7) 9 月 1 6 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 59/00	LMP		C08L 59/00	LMP
B29C 49/00			B29C 49/00	
// B29L 22:00				

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 4 7 5 0 6

(22) 出願日 平成 8 年 (1 9 9 6) 3 月 5 日

(71) 出願人 3 9 0 0 0 6 3 2 3

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町 2 丁目 3 番 1 3 号

(72) 発明者 川口 邦明

静岡県富士市森下 1 1 1 - 1

(72) 発明者 山本 薫

静岡県富士市今泉 3 7 9 4 - 1

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物ならびに成形品

(57) 【要約】

【課題】 押出成形やブロー成形に重要な伸長粘度及びドロウダウン性と流動性を兼備してブロー成形性に優れ、良好な外観を有し、しかも面衝撃強度等の耐衝撃特性にも優れた成形用、特にブロー成形用ポリアセタール樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 分岐又は架橋ポリアセタール 80～99.5重量%と線状高分子量ポリアセタール 20～0.5 重量%とからなる組成物であって、分岐又は架橋ポリアセタールと線状高分子量ポリアセタールとの剪断粘度比が特定の範囲内にあることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分岐又は架橋ポリアセタール 80～99.5 重量%と線状高分子量ポリアセタール 20～0.5 重量%とからなる組成物であって、分岐又は架橋ポリアセタールと線状高分子量ポリアセタールとの剪断粘度比が下記式

(1) で表される範囲内にあることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

$$1.0 \leq \eta_1 / \eta_2 \leq 3.0 \quad (1)$$

(但し、 η_1 : 温度 190℃、剪断速度 $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャピラリー $L/D = 10$ で測定した線状高分子量ポリアセタールの剪断粘度

η_2 : 温度 190℃、剪断速度 $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャピラリー $L/D = 10$ で測定した分岐又は架橋ポリアセタールの剪断粘度)

【請求項 2】 分岐又は架橋ポリアセタールの剪断粘度が、350～700 Pa·s (温度 190℃、剪断速度 $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャピラリー $L/D = 10$ で測定) である請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 3】 線状高分子量ポリアセタールの剪断粘度が、500～1300 Pa·s (温度 190℃、剪断速度 $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャピラリー $L/D = 10$ で測定) である請求項 1 又は 2 記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 4】 分岐又は架橋ポリアセタールが、トリオキサンを主モノマーとし、これと環状エーテル或は環状ホルマルをコモノマーとし、更に 2 ケ以上の環状エーテル基又は環状ホルマル基を有する化合物を用いてカチオン活性触媒の存在下で共重合したポリアセタールである請求項 1～3 の何れか 1 項記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 5】 線状高分子量ポリアセタールが、トリオキサンを主モノマーとし、これと環状エーテル或は環状ホルマルをコモノマーとし、カチオン活性触媒の存在下で共重合したポリアセタールである請求項 1～4 の何れか 1 項記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 6】 分岐又は架橋ポリアセタール 85～99 重量%と線状高分子量ポリアセタール 15～1 重量%とからなる組成物である請求項 1～5 の何れか 1 項記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 7】 ブロー成形時のドロウダウン指数 (バリソンが 120mm まで落下する時間と 600mm まで落下する時間との比) が 3.0 以上であることを特徴とする請求項 1～6 の何れか 1 項記載のブロー成形用ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1～7 の何れか 1 項記載のポリアセタール樹脂組成物をブロー成形してなる中空成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は成形加工性、特にブロー成形性とその物性に優れたポリアセタール樹脂組成物ならびにその成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアセタール樹脂は機械的性質、耐薬品性、摺動性等のバランスに優れ、かつ、その加工が容易であることにより代表的なエンジニアリングプラスチックとして、電気・電子部品、自動車部品その他の各種機械部品を中心として広く利用されているが、その殆どは射出成形品である。一方、近年、ポリアセタール樹脂の耐薬品性、特に有機溶剤に対する優れた耐性等を生かして自動車の燃料タンクあるいはエンジンルーム内関連の中空部品等或いは各種の容器類等に応用する期待が高まっている。このような中空成形部品の製造には一般にブロー成形法が効率的な手段として用いられているが、ブロー成形や押出成形、特にブロー成形を可能とするためには、バリソンのドロウダウンや、ブロー時の成形品の破れや偏肉を防止するために、一般に樹脂の伸長粘度又は溶解張力を上げることが必要条件とされている。伸長粘度を上げるためには一般に樹脂の高分子量化が図られており、例えばブロー成形に使用されるポリエチレン等の汎用樹脂では超高分子量タイプのものが広く利用されている。ポリアセタール樹脂も一般の成形用樹脂では比較的分子量、低粘度であっても射出成形等は可能であるが、ブロー成形に対しては伸長粘度が低くバリソンのドロウダウンを生じてブロー成形は至難である。そこで重合法等を工夫して高分子量化 (分岐、架橋等を含め) してブロー成形性を改善を図る試みも散見されるが、十分高分子量化されたポリアセタール樹脂は流動性が著しく不良となるためドロウダウン性は改善されてもブロー成形は依然として困難であり、また、かかる高分子量、高粘度のポリアセタールのブロー成形品は、配向が原因と考えられる面衝撃強度等の耐衝撃特性の低下という難点もあった。又一方、分岐又は架橋構造を形成させたポリアセタール樹脂は高分子量の割に高剪断状態での粘度が低い傾向にあるが、単に分岐・架橋構造を形成したのでは伸長粘度と流動特性の調和が十分得られず、また、十分な伸長粘度と流動性の両立には分岐・架橋の増加も必要となり、耐衝撃性が劣るほか、成形品表面に斑点状のむらを生じ易く成形品の外観不良も大きな問題であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる実状に鑑み、押出成形やブロー成形に重要な伸長粘度及びドロウダウン性と流動性を兼ね備えてブロー成形性に優れ、良好な外観を有し、しかも面衝撃強度等の耐衝撃特性にも優れた成形用、特にブロー成形用ポリアセタール樹脂組成物及びその成形品を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意研究した結果、特定のポリアセタール樹脂組成物が上述の課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、分岐又は架橋ポリアセタール 80～99.5

重量%と線状高分子量ポリアセタール20~0.5重量%とからなる組成物であって、分岐又は架橋ポリアセタールと線状高分子量ポリアセタールとの剪断粘度比が下記式(1)で表される範囲内にあることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物ならびにかかる組成物をブロー成形してなる中空成形品に関する。

$$1.0 \leq \eta_i / \eta_s \leq 3.0 \quad (1)$$

(但し、 η_i : 温度190℃、剪断速度 $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャピラリー $L/D = 10$ で測定した線状高分子量ポリアセタールの剪断粘度

η_s : 温度190℃、剪断速度 $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャピラリー $L/D = 10$ で測定した分岐又は架橋ポリアセタールの剪断粘度)

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリアセタール樹脂組成物を構成する要件について説明する。本発明に用いる分岐又は架橋ポリアセタールは、従来公知のオキシメチレンユニット(-CH₂O-)を主たる構成要素とし、分岐又は架橋構造を有するものを総称する。また、分子中主鎖にオキシメチレンユニット以外のコモノマー単位を導入したもの、ブロック成分を導入したものも全て包含される。好ましくは、トリオキサンを主モノマーとし、これと環状エーテル或いは環状ホルマールをコモノマーとし、更に分岐又は架橋構造を形成しうる特定の化合物を用いて、カチオン活性触媒、例えば三フッ化ホウ素又はその配位化合物或は各種プロトン酸触媒の存在下で共重合したポリアセタール樹脂が良い。また、分子量の調整および安定化のために、不安定末端を形成することのない両末端がアルコキシ基を有するメチラル等低分子量線状アセタール等の連鎖移動剤の使用も勿論可能である。コモノマーとしては、環状エーテル又は環状ホルマール、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサン、1,4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリオキセパン等の1種または2種以上が挙げられ、その使用量はトリオキサンに対して0.2~10重量%の範囲が好ましい。又、分岐又は架橋構造を形成し得る成分としては、1分子中に少なくとも2個のエポキシ環の如き環状エーテル基又は環状ホルマール基を持つ多官能性化合物の1種、又は2種以上が特に好ましく、かかる多官能性化合物としては、特に2個のグリシジル基を有するジグリシジルエーテルが好ましい。例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブチレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられ、これらの化合

物はトリオキサンに対して0.005~0.2重量%の範囲となるよう使用するの良く、特に0.01~0.15重量%の範囲となるよう使用するのが良い。かかる分岐又は架橋生成成分の量は連鎖移動剤の量と共にその重合体の剪断粘度の調節にも寄与する。該使用量が0.005重量%より少ない場合には、分岐又は架橋ポリアセタールとしての特性を得るのが難しく、また、0.2重量%よりも多い場合には成形品に斑点状のむらを生じ易く外観不良となり、また、面衝撃強度も低下し、いずれも好ましくない。

10

【0006】次に、本発明に用いる線状高分子量ポリアセタールはオキシメチレンユニット(-CH₂O-)を主たる構成要素とし、分岐又は架橋構造が実質的に存在しないもので、分子中主鎖にオキシメチレンユニット以外のコモノマーユニットを導入したもの、ブロック成分を導入したものも全て包含される。好ましくは、トリオキサンを主モノマーとし、これと環状エーテル或いは環状ホルマールをコモノマーとし、カチオン活性触媒、例えば三フッ化ホウ素又はその配位化合物よりなる触媒或はプロトン酸触媒の存在下で共重合したポリアセタール樹脂が良い。また、分子量の調整および安定化のために、不安定末端を形成することのない両末端がアルコキシ基を有するメチラル等の低分子量線状アセタール等の連鎖移動剤の使用も勿論可能であり、その使用量によって剪断粘度を適宜調節することが出来る。コモノマーとしては、同様にエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサン、1,4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリオキセパン等の1種または2種以上が挙げられ、その使用量はトリオキサンに対して0.2~10重量%の範囲が好ましい。

20

30

【0007】本発明のポリアセタール樹脂組成物の特徴は、上記の分岐又は架橋ポリアセタール80~99.5重量%と線状高分子量ポリアセタール20~0.5重量%とからなることが必須であり重要な要件である。また、分岐又は架橋ポリアセタールと線状高分子量ポリアセタールとの剪断粘度比が下記式(1)で表されるような範囲内にあることが必要である。

$$1.0 \leq \eta_i / \eta_s \leq 3.0 \quad (1)$$

40

(但し、 η_i : 温度190℃、剪断速度 $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャピラリー $L/D = 10$ で測定した線状高分子量ポリアセタールの剪断粘度

η_s : 温度190℃、剪断速度 $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャピラリー $L/D = 10$ で測定した分岐又は架橋ポリアセタールの剪断粘度)

分岐又は架橋ポリアセタールが80重量%未満、あるいは線状高分子量ポリアセタールが20重量%を越える場合、線状高分子量ポリアセタールの影響が強くなり、伸長粘度と流動特性の調和が十分得られず、また、耐衝撃強度が低下傾向にあり、一方、分岐又は架橋ポリアセタール

50

が99.5重量%を越える場合、あるいは線状高分子量ポリアセタールが0.5重量%未満の場合にも、粘度特性等諸効果の改善は不十分であり、いずれの場合も好ましくない。線状高分子量ポリアセタールの配合量は上記の範囲において、少量でも意外にその効果が得られるが、好ましくは分岐又は架橋ポリアセタール85~99.5重量%、線状高分子量ポリアセタール15~1.0重量%であり、特に好ましくは前者90~98重量%と後者10~2重量%である。

【0008】また、使用する両ポリアセタール成分の剪断粘度比も重要な要件であり、これが1.0より小さい場合には組成物の伸長粘度、ドロダウニング性の改善が難しく、剪断粘度比が3.0より大きい場合には組成物の流動性、伸長粘度、ドロダウニング性が不均一となりブロー成形性が低下し、また成形品が不良外観（表面荒れ）を呈する。特に好ましい剪断粘度比は1.2~2.5である。本発明における特徴は、分岐又は架橋ポリアセタールと線状高分子量ポリアセタールとの組成および剪断粘度比を上述の如くいずれも両立することにより、ポリアセタール樹脂組成物がブロー成形に重要な伸長粘度、ドロダウニング性と流動性を兼備してブロー成形性に優れ、良好な外観を有し、併せて面衝撃強度等の耐衝撃特性にも優れることを見出した点にあり、従来になかったポリアセタール樹脂によるブロー成形材料を提供する事を可能にした。

【0009】尚、本発明に用いる分岐又は架橋ポリアセタールは剪断粘度が、350~700 Pa·s（温度190℃、剪断速度 $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャピラリー $L/D = 10$ で測定）であることが好ましい。この剪断粘度が350 Pa·sより小さい場合には組成物の伸長粘度、ドロダウニング性を上げることが難しく、ブロー成形に好ましくない。また、700 Pa·sを越える場合には組成物の流動性が低下し、好ましくない。特に好ましい分岐又は架橋ポリアセタールの剪断粘度は、400~650 Pa·sである。また、本発明に用いる線状高分子量ポリアセタールの剪断粘度は500~1300 Pa·s（温度190℃、剪断速度 $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャピラリー $L/D = 10$ で測定）であることが好ましく、特に600~1200 Pa·sであることが好ましい。この剪断粘度が500 Pa·sより小さい場合には組成物の伸長粘度、ドロダウニング性の向上が不充分となり、また、1300 Pa·sを越える場合には組成物の流動性等が不均一となりブロー成形性が低下し、また成形品が不良外観（表面荒れ）を呈し、また、面衝撃強度も低下し、好ましくない傾向にある。

【0010】本発明の実施において、原料である分岐又は架橋ポリアセタールと線状高分子量ポリアセタールとの混合時期は特に限定されない。即ち、重合後、安定化後、最終ペレットに調製後の何れの段階においても可能であり、また、一方がフレーク状で一方がペレットの混合でもよい。また、混合方法は従来公知の方法が用いられ、何ら限定されることはない。

【0011】また、本発明のポリアセタール樹脂組成物の剪断粘度は、流動性、加工性の観点から350~800 Pa·s（温度190℃、剪断速度 $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャピラリー $L/D = 10$ で測定）であることが好ましい。特に好ましくは400~700 Pa·sである。また、本発明のポリアセタール樹脂組成物の成形加工性、特にブロー成形性の尺度としてはドロダウニング指数即ちブロー成形時に一定の条件で押出した場合のバリソンが120mmまで落下する時間と600mmまで落下する時間との比が3.0以上であることが好ましい。この値が3.0よりも小さい場合、バリソンのドロダウニングが大きく、ブロー成形性が著しく低下する。

【0012】尚、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない限り必要に応じ、他の熱可塑性樹脂、例えばポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアルキレングリコール樹脂、及びこれらの変性体（エラストマー）等も補助的に併用することが可能である。また、一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤等の1種または2種以上を配合して使用することが出来、また、無機または有機の繊維状、粉体状、板状の充填材等を1種または2種以上添加することもできる。

【0013】本発明において、上記ポリアセタール樹脂組成物を用いてブロー成形により中空成形品を製造するにあたっては、一般の熱可塑性樹脂のブロー成形に用いられる成形機を使用し、従来公知の方法に準じて行えばよい。即ち、上記のポリアセタール樹脂組成物から成るペレットを押出機又は射出成形機で可塑性し、これを環状のダイにより押出し、或いは射出して環状の溶融または軟化したバリソンを形成し、これを金型にはさんで内部に気体を吹込み、膨らませて冷却固化し、中空体として成形される。特に、大型成形品の製造に好適である。成形条件としては、シリンダー温度およびダイ温度180~240℃で行うのが好ましく、特に190~220℃が好ましい。また、金型温度は40~140℃が好ましく、特に50~120℃が好ましい。内部に吹き込む気体としては、空気、窒素、その他いずれでも良いが、経済的理由から通常空気が用いられ、その吹き込み圧は3~10 kg/cm²が好ましい。更に、三次元ブロー成形機等の特殊成形機を使用することも可能であり、また、本発明のポリアセタール樹脂組成物を二層以上にしたり、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド樹脂等の他材料による層と組み合わせる多層ブロー成形を行うことも可能である。

【0014】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ブロー成形に重要な伸長粘度、ドロダウニング性と流動性を兼備してブロー成形性に優れ、良好な外観を有し、併せて面衝撃強度等の耐衝撃特性にも優れている。また、本発明のポリアセタール樹脂組成物は良好な機械的

性、耐薬品性を有し、自動車の燃料タンク或いはエンジンルーム内関連等の中空部品、容器、パイプ等の配管材料、その他、各種工業用途に広く利用することができる。

【 0 0 1 5 】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに実施例に限定されるものではない。

参考例 1 (分岐 (架橋) ポリアセタール樹脂 (B-1) の調製)

外側に熱媒 (80℃の温水) を通すジャケットが付き、断面が 2 つの円が一部重なる形状を有するバレルとパドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した 2 本の回転軸を回転させながら、その一端にコモノマーとして 1,3-ジオキソラン 3.3 重量%、分岐成分として 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル 0.05 重量%、および、分子量調節剤としてメチラル 0.04 重量%をいずれも含有するトリオキサンを連続的に供給し、同時に同じところへ触媒の三フッ化ホウ素のジブチルエーテル配位体の 1%シクロヘキサン溶液を全モノマーに対して三フッ化ホウ素で 0.005 重量%となるように連続的に添加し共重合を行なった。次いで重合機排出口より排出された反応生成物を速やかに破砕機に通しながらトリエチルアミン 0.1%を含有する 30℃の水溶液を加え、微粒子 (フレーク) に粉碎すると同時に冷却し、触媒を失活し、フレーク状粗ポリアセタール樹脂を得た。次いで、この粗ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して、安定剤としてペンタエリスリチル-テトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (Irganox 1010、チバガイギー社製) 0.3 重量部およびメラミン 0.15 重量部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合後、パントの付いた 2 軸押出機にて、200℃で熔融混練し、安定化すると同時にベレット状の分岐 (架橋) ポリアセタール樹脂を得た。得られた樹脂の剪断粘度は 550Pa・s (温度 190℃、剪断速度 $1.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャピラリー L/D = 10、尚、剪断粘度の測定には東洋精機社製キャピログラフ 1 B を使用し、キャピラリー径 1 mm、キャピラリー長 10 mm とした。以下同じ) であった。

参考例 2 ~ 3 (分岐 (架橋) ポリアセタール樹脂 (B-2, 3) の調製)

分岐成分として 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル 0.05 重量%に代えて、プロピレングリコールジグリシジルエーテル 0.08 重量% (B-2)、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル 0.1 重量% (B-3) を用いた以外は参考例 1 (B-1) と同様にして、ポリアセタール樹脂を得た。得られた樹脂の剪断粘度はそれぞれ 410Pa・s (B-2)、600 Pa・s (B-3) であった。

参考例 4 (分岐 (架橋) ポリアセタール樹脂 (B-4) の調製)

1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルの使用量を 0.3 重量%、メチラルの使用量を 0.09 重量%に変えた以外は参考例 1 (B-1) と同様にして、ポリアセタール樹脂を得た。得られた樹脂の剪断粘度は 550Pa・s であった。

参考例 5 (線状高分子量ポリアセタール樹脂 (L-1) の調製)

参考例 1 ~ 4 と同様の連続重合装置を用い、その一端にコモノマーとして 1,3-ジオキソラン 3.3 重量%を含有するトリオキサンを連続的に供給し、同時に同じところへ触媒の三フッ化ホウ素のジブチルエーテル配位体の 1%シクロヘキサン溶液を全モノマーに対して三フッ化ホウ素で 0.003 重量%となるように連続的に添加し共重合を行なった。重合機排出口より排出された反応生成物を参考例 1 ~ 4 と同様に処理してベレット状の線状高分子量ポリアセタール樹脂を得た。得られたポリアセタール (L-1) 樹脂の剪断粘度は 1100Pa・s であった。

参考例 6 ~ 7 (線状高分子量ポリアセタール樹脂 (L-2, 3) の調製)

分子量調節剤としてメチラルを 0.02 重量%或いは 0.07 重量%用いた以外は参考例 5 (L-1) と同様にして、線状高分子量ポリアセタール樹脂ベレットを得た。得られた樹脂の剪断粘度はそれぞれ 800Pa・s (L-2)、390 Pa・s (L-3) であった。

参考例 8 (線状高分子量ポリアセタール樹脂 (L-4) の調製)

触媒の三フッ化ホウ素のジブチルエーテル配位体の 1%シクロヘキサン溶液を全モノマーに対して三フッ化ホウ素で 0.0025 重量%となるように連続的に添加し、以下参考例 5 (L-1) と同様にして線状高分子量ポリアセタール樹脂 (L-4) を得た。得られた樹脂の剪断粘度は 1350Pa・s であった。

【 0 0 1 6 】 実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 9

表 1 に示す如く、各種ポリアセタール樹脂を、ヘンシェルミキサーを用いて混合後、30mm 2 軸押出機を用いてシリンダー温度 190℃にて熔融混練押出し、ベレット化して、夫々の組成物を調製した。尚、比較例 1 ~ 3 は参考例で得られた B-1、B-4 及び L-1 を単独で使用した。次いでこれをブロー成形機 (ブラコー社製 S-45N D) で、シリンダー温度 200℃、ダイ温度 200℃、金型温度 80℃、吹き込み圧 5 kg/cm^2 、ダイ径 50mm、ダイのクリアランス 3 mm の条件で、50×80×140 (mm) の箱型中空容器を成形し、以下に述べる方法でブロー成形性 (耐ドロダウン性)、成形品の外観 (斑点、表面荒れ)、面衝撃強度の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 1 7 】 尚、評価方法は次の通りである。

(1) ブロー成形性 (耐ドロダウン性)

ブロー成形時にバリソンが 120mm まで落下する時間と 600mm まで落下する時間との比 (ドロダウン指数) を計

算し評価した。尚、樹脂の吐出速度は500 g/分であった。この値が大きい程、バリソンがドロダウンスにくく、ブロー成形性が優れている。

(2) 成形品の外観 (斑点、表面荒れ)

目視により成形品表面の斑点、表面荒れについて評価し、優、良、不良にランク付けした。

(3) 面衝撃強度

ゼネラル・リサーチ社製ダイナタップ8250を使用し、重さ5.7kg、先端形状が径40mmの半球状の重りを90cmの高さより落とし、実施例・比較例で成形した箱型ブロー成形品より切り出した80×80 (mm) 平板の破壊過程におけるエネルギー曲線より最大荷重 (単位kN/mm) を求めた。

【 0 0 1 8 】 実施例 9

参考例 1 で得られたフレーク状粗ポリアセタール樹脂 92 重量%、参考例 5 で得られたフレーク状粗ポリアセタール樹脂 8 重量%を予め混合し、その 100重量部に対し

て、安定剤としてペンタエリスリチル-テトラキス (3

ー (3,5 - ジーlerl-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) 0.3重量部およびメラミン0.15重量部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合後、ベントの付いた2軸押出し機にて、200℃で熔融混練し、安定化すると同時にペレット状のポリアセタール樹脂組成物を得た。得られた樹脂を実施例 1 と同様にブロー成形し、この際にブロー成形性 (耐ドロダウンス性)、成形品の外観 (斑点、表面荒れ)、面衝撃強度の評価を行った。尚、フレーク状粗ポリアセタールの剪断粘度の測定にあたっては、樹脂の分解を抑制するために、粗ポリアセタール樹脂 100重量部に対して、安定剤としてペンタエリスリチル-テトラキス (3 - (3,5 - ジーlerl-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) 0.3重量部およびメラミン0.15重量部を添加混合した。結果を表 1 に併せて示す。

【 0 0 1 9 】

【 表 1 】

使用ポリアセ タール (剪断粘度: Pa・s)			単 位	実 施 例								比 較 例									
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
粗 成	B-1 (550)		重量%	92	92	92			98	95	85	92	100			92		99.8	70	70	
	B-2 (410)		"				92									92					70
	B-3 (600)		"					92													
	B-4 (550)		"											100							
	L-1 (1100)		"	8				8	2	5	15	8			100			0.2	30		
	L-2 (800)		"		8		8														
	L-3 (390)		"													8				30	
	L-4 (1350)		"			8											8				30
剪断粘度比 η ₁ /η ₀			-	2.0	1.5	2.5	2.0	1.8	2.0	2.0	2.0	2.1	—	—	—	0.7	3.3	2.0	2.0	0.7	3.3
剪断粘度			Pa・s	590	570	610	440	640	560	580	630	600	550	550	1100	540	480	560	720	500	710
ブ ロ ー 成 形 性	ドロウダウン指数		-	3.3	3.2	3.5	3.3	3.5	3.1	3.2	3.4	3.4	2.5	3.9	3.7	2.3	3.5	2.5	3.5	1.7	3.7
	成形品	斑点	-	優	優	優	優	良	優	優	優	優	優	不良	優	優	優	優	優	優	優
	外観	表面荒れ	-	優	優	良	優	優	優	優	良	優	優	不良	優	優	不良	優	良	優	不良
面衝撃強度 (最大荷重)			kN/cm	1.28	1.27	1.15	1.21	1.22	1.20	1.24	1.17	1.29	1.04	0.58	0.52	1.05	0.91	1.06	0.85	0.94	0.66